



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>A61L 2/02, A23L 3/358, C02F 1/76, 1/72, 1/46, 1/50</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 97/19707</b>  <b>(43) Date de publication internationale: 5 juin 1997 (05.06.97)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/CH96/00418 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 27 novembre 1996 (27.11.96)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 3367/95 28 novembre 1995 (28.11.95) CH  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf l'US):</b> IST INSTANT SURFACE TECHNOLOGY S.A. [CH/CH]; En Chamard, CH-1442 Montagny-près-Yverdon (CH).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> KOULIK, Pavel [RU/CH]; 10 bis, chemin de la Colline, CH-1401 Yverdon-les-Bains (CH); KRAPIVINA, Svetlana [RU/CH]; 86, rue des Moulins, CH-1401 Yverdon-les-Bains (CH).  <b>(74) Mandataire:</b> GANGUILLET, Cyril; Abrema Agence Brevets et Marques Ganguillet & Humphrey, Avenue du Théâtre 16, Case postale 2065, CH-1002 Lausanne (CH).		<b>(81) Etats désignés:</b> JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PREPARING LIQUID STERILISING AND/OR STIMULATING AGENTS, AND DEVICE THEREFOR <b>(54) Titre:</b> PROCEDE D'OBTENTION D'AGENTS LIQUIDES STERILISANTS ET/OU STIMULANTS ET DISPOSITIF DE MISE EN OEUVRE DU PROCEDE  <b>(57) Abstract</b> <p>A method for preparing liquid sterilising agents and/or liquid stimulating agents by providing running water containing salts in a concentration that complies with the requirements of drinking water standards, and exposing the water to a continuous electric field to generate two metastable liquids, i.e. a first liquid in the anode area having acidic properties and useful as a liquid sterilising agent, and a second liquid in the cathode area having basic properties and useful as a liquid stimulating agent. A device for carrying out the method is also provided.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention concerne un procédé d'obtention d'agents liquides stérilisants et/ou d'agents liquides stimulants, au cours duquel on utilise de l'eau courante contenant des sels en concentration ne dépassant pas les exigences des normes standards sur l'eau potable, et l'on soumet cette eau à l'action d'un champ électrique continu de façon à générer deux liquides métastables, le premier, aux propriétés acides, dans la zone anodique, utilisable en tant qu'agent liquide stérilisant, et le second, aux propriétés basiques, dans la zone cathodique, utilisable en tant qu'agent liquide stimulant. L'invention concerne également un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AU	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Gambie	NK	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Bразил	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Procédé d'obtention d'agents liquides stérilisants et/ou stimulants et dispositif de mise en oeuvre du procédé

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'agents liquides stérilisants et/ou stimulants et son dispositif de mise en oeuvre. Elle concerne également les agents liquides stérilisants et stimulants issus du procédé, ainsi que leur utilisation, en particulier pour le nettoyage, la stérilisation et l'activation de surfaces, notamment surfaces intérieures de récipients; pour la stérilisation d'instruments médicaux, notamment creux (tubulaires) de grande longueur; pour l'augmentation de la longévité de stockage de fruits et légumes; pour la désinfection, stérilisation et l'augmentation de la longévité de conservation des liquides préparés à base de concentrés alimentaires; pour l'activation des surfaces et des fonctions vitales des organismes. Cette utilisation s'étend donc en particulier aux domaines de l'industrie alimentaire, de la médecine, de la pharmaceutique, de l'agriculture.

On connaît différentes méthodes permettant de stériliser la surface d'objets ou un volume de liquide à l'aide d'agents liquides de nature chimique. De telles méthodes sont décrites par exemple dans les publications suivantes: [1] Lawrence C.A. et Block S.S., "Disinfection, sterilization and preservation", Lea and Febiger, Philadelphie, 1968, [2] Bernard D.T., Gavin A., Scott V.N., Shafer B.D., Stevenson K.E., Unverferth J.A. and Chandarana D.I., "Validation of Aseptic Processing and Packaging", in "Food technology", 1990, 12, p. 119-122, [3] Stumbo C.R., "Thermobacteriology in food processing", Academic Press, New-York, 1973, et [4] Ball C.O., Olson F.S.W., "Sterilization in food technology", New-York, Mac Graw Hill Book Company, 1957, 654 p.

Parmi ces agents, on peut distinguer, entre autres, l'oxyde d'éthylène, le peroxyde d'hydrogène et l'hypochlorite de sodium.

L'oxyde d'éthylène est utilisé industriellement pour la stérilisation des instruments et des matériaux médicaux. Son avantage est de pouvoir agir à basse température et donc de pouvoir être utilisé pour la stérilisation de matériaux thermophobes, tels que notamment les polymères. Cet agent chimique est caractérisé par une activité sporicide limitée, ce qui nécessite un temps de stérilisation dépassant 3 heures et atteignant dans beaucoup de cas 7 à 8 heures. Un autre désavantage de cet agent est qu'il est nocif. Il présente en effet un danger pour le personnel de service et pour l'environnement. De plus, le temps nécessaire pour la désorption de cet agent des surfaces traitées est de plusieurs heures à plusieurs jours, ce délai étant nécessaire avant qu'on puisse utiliser les surfaces traitées, par exemple pour l'emballage de produits alimentaires. Voir la publication [5] Chaigneau M., "Stérilisation et désinfection", Editions Maison-neuve, Sainte Ruffine (France), 1977.

La durée de stérilisation à l'aide du peroxyde d'hydrogène dépend de sa concentration et de sa température et peut varier de plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures. (Voir la publication [6] Toledo R.T., Escher F.E. and Ayres J.C., "Sporicidal properties of hydrogen peroxide against food spoilage organisms", Applied Microbiology, 1973, 10, p. 592-597). Une augmentation de sa concentration de 20 à 41 % et de sa température de 20 à 70 degrés centigrades permettent de diminuer sensiblement la durée du traitement. Cependant  $H_2O_2$  est une molécule instable, dont la vitesse de décomposition augmente en présence d'ions de métaux lourds. De plus, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène a les désavantages suivants:

- lors de l'évaporation de  $H_2O_2$ , les produits superficiellement actifs qui seraient restés sur la surface traitée, par exemple après le lavage des récipients, ne sont pas éliminés, ce qui peut provoquer leur apparition dans les produits alimentaires;
- l'utilisation de hautes concentrations de  $H_2O_2$ , nécessaires pour la stérilisation efficace des surfaces traitées,

- nécessite une importante installation de ventilation pour assurer une atmosphère écologiquement acceptable sur le lieu de production;
- dans les spores comme le *Bacillus subtilis* sont présents des ferments comme le "Catalase", qui décomposent  $H_2O_2$ ; cela limite l'efficacité de la stérilisation lors de la destruction des micro-organismes du type spore [6].

L'hypochlorite de sodium est un stérilisant liquide très actif, qui présente une haute activité sporicide en milieu acide ( $pH < 7$ ). Voir la publication [7] L'Haridon R. et Cerf O. "Contrôle de l'efficacité des barrières opposées aux contaminations par un Appareillage de Conditionnement Aseptique du Lait", (Prototype Remy 77), revue laitière française no 309 et 310, 1973. La concentration de l'hypochlorure, calculée par rapport au chlore doit être de 300 à 1000 mg/l (ppm). Un tel liquide a un effet stérilisant uniquement à faible température et à température ambiante, puisqu'un échauffement conduirait à décomposer l'hypochlorite de sodium. Cet agent stérilisant ne peut donc être utilisé qu'en combinaison avec d'autres agents, avec nettoyage ultérieur à l'eau stérile.

Les alcools sont des moyens désinfectants efficaces mais ne tuent pas les bactéries sous forme de spores. Les alcools et les glucols ne peuvent être utilisés pour la stérilisation qu'à des températures supérieures à  $100^{\circ}C$ , ce qui est exclu lors du traitement des matériaux polymères. Les stérilisants tels que le formaldéhyde, le glutaraldéhyde, le betapropiolactone et autres ne sont pas utilisables dans l'industrie alimentaire car leurs températures et leurs temps d'action ne s'inscrivent pas dans le cadre d'un rythme industriel d'emballage aseptique.

Si on ajoute aux restrictions imposées aux agents stérilisants, celles de ne pas influencer les goûts et les odeurs des produits alimentaires, on s'aperçoit qu'il est très difficile de trouver un agent liquide qui, de par ses

caractéristiques, puisse satisfaire à toutes les exigences de la stérilisation dans l'industrie alimentaire, celles-ci devenant, avec le progrès, de plus en plus complexes et difficiles à réaliser.

Le but de la présente invention est de proposer des agents liquides stérilisants et activants ne présentant pas les désavantages des agents liquides qui ont été mentionnés plus haut.

A cet effet, l'invention concerne un procédé d'obtention d'agents liquides stérilisants et/ou d'agents liquides stimulants, au cours duquel on utilise de l'eau courante contenant des sels en concentration ne dépassant pas les exigences des normes standards sur l'eau potable, et l'on soumet cette eau à l'action d'un champ électrique continu de façon à générer deux liquides métastables, le premier, aux propriétés acides, dans la zone anodique, utilisable en tant qu'agent liquide stérilisant, et le second, aux propriétés basiques, dans la zone cathodique, utilisable en tant qu'agent liquide stimulant.

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé, comportant une cellule électrochimique, dans laquelle est disposée une membrane poreuse agencée de façon à séparer le volume de la cellule en deux parties, dans lesquelles sont disposées respectivement des électrodes connectées à une source de courant continu, et où la distance  $l$  entre les électrodes est limitée par les relations  $l_1 < l < l_2$ , avec

$$l_1 = U^2 \cdot S / (\rho \cdot G \cdot c \cdot \Delta T) \quad \text{et} \quad l_2 = 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot U \cdot r^3 / P$$

où:

$U$  est la tension minimum entre les électrodes pour laquelle le dispositif fonctionne,

$S$  la surface des électrodes,

$\rho$  la résistivité électrique de l'eau,  
 $c$  la chaleur spécifique de l'eau,  
 $G$  le débit minimum d'eau à travers l'appareil,  
 $\Delta T$  l'échauffement limite de l'eau pendant la réaction chimique,  
 $r$  la dimension caractéristique des clusters de l'eau,  
 $P$  le moment de dipôle des clusters de l'eau,  
 $\epsilon_0$  la perméabilité diélectrique du vide ( $4\pi\epsilon_0 = 10^{10}$  unités S.I.)

L'invention concerne aussi les agents liquides en tant que tels issus du procédé, et l'utilisation desdits agents, notamment dans les cas suivants:

- pour le nettoyage et la stérilisation à basse température des surfaces solides, notamment thermophobes, comme les polymères;
- pour le traitement des surfaces solides intérieures, telles que celles des tubes longs et étroits (tels qu'endoscopes, cathéters), des récipients et autres conteneurs;
- pour la désinfection ou stérilisation en volume des liquides, notamment des jus à base de concentrés;
- sous forme de flux continu, pour le traitement d'objets longs et creux, ouverts à leurs deux extrémités, de façon à permettre un renouvellement continu de l'action nettoyante et stérilisante et de diminuer ainsi la durée d'action;
- pour le traitement d'objets longs et creux, ouverts à une extrémité, le liquide AW étant introduit dans la cavité après qu'on ait fait le vide dans la cavité, de façon à assurer un bon remplissage de la cavité par l'agent stérilisant;
- avec un  $\text{pH} < 4$ , pour la préservation et la prolongation du délai de conservation des fruits, des légumes et autres produits alimentaires, lesdits fruits, légumes et autres

produits alimentaires étant plongés dans l'agent liquide stérilisant ou recouvert avec l'agent liquide stérilisant;

- en tant que produit stimulant les fonctions vitales des organismes;

- en tant que produit de traitement avant la plantation et en tant que produit d'arrosage pendant la croissance des plantes, de façon à les stimuler.

L'invention concerne en outre un procédé de traitement d'un liquide, d'une surface ou d'un organisme, au cours duquel dans un premier temps on utilise l'agent liquide stérilisant selon selon l'invention pour la désinfection (stérilisation) du liquide, de la surface ou de l'organisme à traiter, et en ce que dans un deuxième temps on utilise l'agent liquide stimulant selon selon l'invention pour stimuler les fonctions vitales du liquide, de la surface ou de l'organisme à traiter.

Le procédé selon l'invention consiste ainsi à utiliser l'eau courante contenant des sels naturels, notamment du chlorure de sodium, en concentration concordant aux normes standards exigées pour l'eau potable, ou en ajoutant à cette eau du chlorure (par exemple NaCl) à raison, par exemple, de 0.01 à 0.1 % par litre, selon les applications, et à soumettre cette eau à l'action d'un champ électrique, ce qui provoque des réactions électrochimiques dans son volume.

Cette eau se sépare alors en deux produits métastables, l'un aux propriétés acides, apparaissant dans la zone anodique, et que l'on désignera ci-après par les lettres AW (anode water), et l'autre de propriétés basiques, apparaissant dans la zone cathodique, et que l'on désignera ci-après par les lettres CW (cathode water), chacun de ces produits ayant une action spécifique sur les milieux à traiter, l'un, AW, ayant des propriétés d'agent stérilisant efficace, l'autre, CW, celles d'un agent stimulant les fonctions vitales des organismes.



Ces deux agents liquides, qui peuvent donc être produits simultanément, présentent entre autres avantages de pouvoir être utilisés à température ambiante, à l'échelle industrielle.

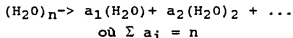
La description qui suit se réfère au dessin sur lequel:

- la figure 1 est un schéma de principe du dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention,
- la figure 2 est un exemple de schéma de construction du dispositif de mise en oeuvre du procédé selon l'invention pour un système à débit d'eau avec des électrodes plates parallèles,
- la figure 3 est une photographie de trois verres contenant une solution de concentré de cassis après 14 jours d'observation, le contenu d'un des verres ayant été traité avec l'agent stérilisant selon l'invention, et
- la figure 4 illustre le résultat du traitement de semences d'avoine (a) et de pois (b) par l'agent stimulant CW selon l'invention. La figure montre les plantes séchées, fixées après 20 jours de pousse avec arrosage journalier à l'eau simple (\*) et à l'agent CW (\*\*) (conditions de fréquences et de quantité identiques). Les systèmes des feuilles et des racines sont remarquablement plus développés dans le cas (\*\*) que dans le cas (\*).

Selon l'invention on soumet à un champs électrique continu un flux d'eau courante, à laquelle on peut éventuellement ajouter une quantité limitée de chlorure, notamment NaCl, ne dépassant pas, si nécessaire, la concentration de chlorure autorisée par les normes officielles pour eaux potables. L'électrolyse de cette eau la divise en deux composantes, l'une, acide, l'agent AW (anode water), dont le pH peut varier de 2 à 7, et l'autre, basique, l'agent CW

(cathode water), dont le pH peut varier de 7 à 12. Ces transformations s'accompagnent vraisemblablement d'une déclustérisation de l'eau. Il est connu du document [8] Zaïtsev I.D., Kretsh E.I., "L'utilisation et l'étude de l'eau temporairement activée", Ed. périodique russe "Industrie chimique" no 4, 1989, qu'à l'état stable et pour des conditions normales, l'eau pure est composée de clusters du type  $(H_2O)_n$ , où n est un nombre entier supérieur à un et pouvant atteindre  $10^3$ . Si, dans l'eau pure, ces clusters sont relativement instables, dans une solution ils sont "fixés" par les ions positifs et négatifs qui les rendent stables (phénomène de solvation). On peut se représenter une solution faible comme un ensemble de clusters, dont certains sont solvatés.

Le traitement de cette solution par un champ électrique provoque, dans certaines conditions, une destruction partielle des clusters suivant le schéma général:



Cette destruction s'accompagne très probablement d'une restructuration interne des clusters du type  $(H_2O)_i$  ( $i \geq 1$ ) qui pourrait être due à une polarisation collective du système de molécules  $H_2O$  à l'intérieur du cluster. Cette polarisation pourrait avoir un temps de vie supérieur à la durée d'action du champ électrique appliqué lors de la génération des agents liquides AW et CW, et donc être la cause d'une accumulation d'énergie. Cela expliquerait la conservation de leurs propriétés particulières, acquises durant l'action du champ électrique (viscosité réduite, diminution de la tension superficielle, augmentation de la mouillabilité des surfaces, [8], ainsi que les propriétés anormales de stérilisation de l'agent AW et d'activation de l'agent CW, et la libération de cette énergie sous forme d'activation).

En effet, la réduction sensible de la viscosité ne pourrait être due qu'à une réduction de la dimension des clusters qui composent l'eau ou du nombre moyen de molécules  $H_2O$  par cluster.

La viscosité  $\eta$  étant proportionnelle à la racine carrée de la masse des clusters, soit à  $n^{1/2}$ , et inversement proportionnelle au carré de leur dimension, soit à  $n^{-2/3}$ , il s'en suit que  $\eta$  est proportionnel à  $n^{7/6}$ . Une diminution de  $n$  d'un ordre de grandeur expliquerait une diminution de  $\eta$  de ~10 fois.

L'électrolyse de l'eau, contenant notamment NaCl, s'accompagne de la génération dans la zone anodique de petites quantités de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et d'hypochlorite de sodium ( $NaOCl$ ). Ces composantes représentent des désinfectants actifs. Dans la zone cathodique, on observe une précipitation de sels provenant de la décomposition de l'eau courante et la formation de dépôts de ces sels. La concentration des ions de métaux lourds due à cette précipitation diminue sensiblement dans l'agent liquide CW, ce qui concourt à lui donner ses propriétés remarquables.

L'activité stérilisante de l'agent liquide AW dépend, entre autres, de la valeur de son pH. Celle-ci est optimale entre 2 et 4 comme le montrent les tableaux 1 à 6.

Les expériences faites en comparant l'action stérilisante (désinfectante) de l'agent liquide AW et de l'eau simple, non traitée, à laquelle on a ajouté des composantes chimiques désinfectantes en concentrations égales à celles créées dans l'agent liquide AW, montrent que l'efficacité désinfectante de l'agent liquide AW, à conditions identiques (températures, temps d'action et autres), est de beaucoup supérieure (voir tableau 7). Ceci porte à croire que l'action stérilisante des produits chimiques créés dans l'agent liquide AW est en corrélation avec la présence de clusters à l'état métastable,

qui activent la matière traitée. Cette activation a lieu aussi bien

- 1) dans les boissons à base de concentrés de fruits, l'addition de l'agent liquide AW leur donnant un temps de vie (de non-contamination) de beaucoup supérieur à celui du liquide non traité, sans apparemment altérer la couleur, le goût et l'odeur (voir exemple 5 et tableau 5)
- 2) sur la surface de fruits et de légumes régulièrement aspergés d'agent liquide AW dont la durée de conservation, une fois traités avec cet agent, augmente sensiblement (voir exemple 6 et tableau 6)
- 3) sur la surface de semences traitées à l'agent liquide CW avant leur plantation et arrosées pendant leur croissance, ce qui accélère leur croissance, renforce et développe leur système de racines et de feuilles, et donc augmente sensiblement la récolte en quantité et en qualité, par rapport aux semences traitées dans les mêmes conditions à l'eau simple (voir exemple 7, fig. 4 et tableau 7)

Il est important de souligner que l'action activante a lieu, que le traitement soit opéré avec l'agent liquide AW aussi bien qu'avec l'agent liquide CW. On observe même un effet positif plus sensible à longue échéance après traitement avec l'agent liquide CW par rapport au traitement avec l'agent liquide AW, ce qui prouve que l'action activante est due aux clusters et non pas à la présence de produits chimiques, ceux-ci ayant tendance à freiner le développement des plantes par leur action destructrice des fonctions vitales (stérilisation, désinfection, etc.).

On a pu observer que les agents liquides, créés selon le procédé revendiqué, perdent leur activité après traitement, la durée de cette perte dépendant de la quantité de matière traitée et de sa nature (voir exemple 8 et tableau 8). Il est donc bien question d'une désactivation, c'est-à-dire d'une perte d'énergie accumulée dans les clusters, puisque le liquide résultant est de nouveau une eau dont les propriétés

ne peuvent pas être distinguées de celles de l'eau simple contenant les résidus des réactions chimiques qui ont eu lieu.

Cette constatation permet également de proposer un traitement, par exemple de jus de fruits, où, dans un premier temps, à l'aide de l'agent liquide AW, est exercée une action stérilisante, puis ensuite, le temps de vie de l'agent liquide AW étant écoulé, on crée à l'aide d'une addition de l'agent liquide CW, une propriété stimulante des fonctions vitales de l'organisme qui absorbera la boisson.

Le schéma de principe du dispositif pour la mise en oeuvre du procédé est illustré à la figure 1. Le dispositif contient une cellule électrochimique a, avec une membrane poreuse b. Cette membrane sépare le volume de la cellule en deux parties, dans lesquelles se trouvent respectivement les électrodes c et c', connectées à une source de courant continu d. L'eau traitée (eau courante) est versée dans la cellule. Elle contient en petites quantités des sels naturels, de concentration variable suivant la source d'eau, notamment des chlorures, (par exemple de sodium), dont la concentration peut, éventuellement, être augmentée (par exemple jusqu'à 0,1% du volume d'eau traitée). Le processus de séparation de l'eau en deux agents liquides AW et CW a lieu dès l'enclenchement du circuit électrique, l'agent liquide AW se localisant dans la partie anodique de l'appareil, et l'agent liquide CW, dans la partie cathodique. Quelques-uns des produits apparaissant lors du processus électrochimique sont indiqués sur la figure 1.

L'apparition d'un champ électrique et le passage du courant dans la solution provoquent:

1. un échauffement Joule du liquide,
2. une réorganisation (restructuration) non thermique des clusters, les transformant en formations métastables, capables de conserver leur forme et leur énergie un certain temps, et de revenir à l'état initial en

transmettant leur énergie sous forme d'une activation des surfaces et/ou matières traitées.

Le dispositif de la figure 1 ne permet de réaliser le procédé selon l'invention que si la distance  $l$  entre les électrodes obéit à des conditions limites, dépendant des paramètres du processus, tels que la tension minimum  $U$  entre les électrodes pour laquelle le dispositif est capable de fonctionner, le débit de l'eau qui traverse le dispositif, et d'autres caractéristiques géométriques et physiques apparaissant dans les formules (1) à (4).

Les considérations physiques suivantes permettent de montrer que, pour réaliser le procédé selon l'invention, il faut que  $l_1 < l < l_2$ . La limite  $l_1$  est déterminée par la condition de non-suréchauffement de l'eau traitée au-dessus d'une valeur limite  $\Delta T$ . Cette condition est remplie si le débit d'eau à travers le dispositif est suffisant pour compenser l'échauffement Joule. La relation de base est :

$$G \cdot c \cdot \Delta T = U^2 / R \sim U^2 \cdot S / (\rho \cdot l_1) \quad (1)$$

où  $G$  est le débit d'eau à travers l'appareil,

$c$  la chaleur spécifique de l'eau,

$\Delta T$  l'échauffement limite de l'eau pendant la réaction chimique,

$U$  la tension minimum entre les électrodes pour laquelle l'appareil fonctionne,

$R$  la résistance du milieu entre les électrodes,

$\rho$  la résistivité du milieu, et

$S$  la surface des électrodes

de (1) on obtient  $l_1 \sim U^2 \cdot S / (\rho \cdot G \cdot c \cdot \Delta T)$  (2)

La limite supérieure  $l_2$  correspond à la distance entre les électrodes pour laquelle le champ électrique appliqué est susceptible de détruire (déformer, réorganiser, restructurer) les clusters de l'eau. Soit  $E_c$  cette valeur critique minimum

du champ électrique. On peut en évaluer l'ordre de grandeur en l'égalant au champ électrique créé par le cluster. Celui-ci est le résultat de la superposition des champs créés par les dipôles des molécules  $H_2O$  du cluster et donc, très grossièrement:

$$E_C \sim r \cdot 1 / (4\pi \cdot \epsilon_0) \cdot P / r^3 \quad (3)$$

où  $\epsilon_0$  est la perméabilité diélectrique du vide ( $4\pi\epsilon_0 = 10^{10}$  unités S.I.),  $P$  le moment du dipôle résultant du cluster et  $r$  la dimension caractéristique du cluster. On obtient donc pour  $l_2$  la relation approximative

$$l_2 = U/E_C \sim 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot U \cdot r^3 / P \quad (4)$$

#### Exemple:

Dans cet exemple, toutes les données des grandeurs physiques sont tirées de l'ouvrage "Tables des grandeurs physiques" Ed. I.K. Kikoin, Moscou, Atomizdat, 1976.

Supposons que  $U = 2 \cdot 10^2$  V  
 $S = 10^{-2}$  m<sup>2</sup>  
 $G = 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s  
 $\Delta T = 30$  degrés

Sachant que  $c \sim 5 \cdot 10^6$  J/m<sup>3</sup> degrés et  $\rho \sim 10$  Ohm·m pour une solution de 0.05% de NaCl dans l'eau, on obtient pour  $l_1$

$$l_1 \sim 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Pour calculer l'ordre de grandeur de  $l_2$ , on peut estimer très approximativement  $P$  à partir du moment du dipôle de la molécule d'eau qui est de  $2 \cdot 10^{-30}$  Coulomb·mètre.

La perméabilité diélectrique de l'eau étant de l'ordre de  $10^2$ , le moment du dipôle du cluster serait de  $10^2$  fois inférieur au moment du dipôle d'une molécule simple, c'est-à-dire

$P \sim 2 \cdot 10^{-32}$  Coulomb·mètre.

La dimension moyenne du cluster, d'après [8] devrait être d'un ordre de grandeur supérieure à celle de la molécule d'eau, c'est-à-dire  $r \sim 4 \cdot 10^{-9}$  m. On a donc, selon (4):

$$l_2 \sim 10^{-1} \text{ m}$$

Les expériences pratiques auxquelles les inventeurs ont procédé montrent, en fait, que  $l_2 \sim 8$  cm.

On obtient donc, dans cet exemple, pour la construction du dispositif selon l'invention, l'indication des limites entre lesquelles doit pouvoir varier la distance entre les électrodes:  $2.5 \cdot 10^{-3} < l < 10^{-1}$  m.

Le schéma de construction du dispositif représenté à la figure 2 est destiné à un système à débit d'eau avec des électrodes plates parallèles. La cellule 1 contient les électrodes plates 2 et une membrane perméable 3. Les électrodes sont reliées à une source de courant continu 4. Le circuit est agencé pour la mesure de la tension 5 aux électrodes et du courant 6. Un interrupteur 7 permet d'enclencher le circuit. Le conduit d'alimentation en eau 8 comporte un régulateur de débit 9. Les électrodes sont pourvues de vis de réglage 10 permettant de modifier la distance 1.

Les conduits des agents liquides résultants AW et CW 11 et 12 sont pourvus de capteurs de température 13 et de pH 14. Ils desservent éventuellement des réservoirs d'accumulation 15 et 16. Un système 17 permet d'ajouter, éventuellement, à l'eau d'alimentation une solution de chlorure (par exemple de sodium) permettant d'augmenter la concentration du chlorure dans l'eau simple (eau courante, par exemple).

Une construction axisymétrique du dispositif est aussi possible.



Les propriétés des agents liquides AW et CW obtenus grâce à l'application du procédé et du dispositif selon l'invention sont illustrées par les exemples suivants :

#### Exemple 1

Des micro-organismes en groupe (*Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, *Serratia marcescens*) ont été disposés sur des surfaces de 1 cm<sup>2</sup> chacune, à différentes hauteurs le long de la paroi intérieure de bouteilles PET. Les bouteilles ont été remplies d'agent liquide AW de manière que toutes les surfaces inoculées soient submergées par le liquide stérilisant. Les bouteilles contenant l'agent liquide ont été maintenues pendant un temps déterminé. (voir tableau 1). Après le processus de stérilisation, l'agent liquide étant éliminé, on a procédé à l'analyse microbiologique de la surface traitée et de l'agent liquide stérilisant. Cette analyse a montré que le liquide ne contient pas de micro-organismes vivants après traitement. Les résultats de l'analyse de la surface sont indiqués aux tableaux 1 et 2.

#### Exemple 2

Un groupe de micro-organismes (*Bacillus pumilus* ATCC 14884 et *Bacillus cereus*) a été déposé de la même manière que dans l'exemple 1. Après le traitement des bouteilles par l'agent liquide AW, une analyse microbiologique a été effectuée. Les résultats sont indiqués aux tableaux 1 et 2.

#### Exemple 3

Les micro-organismes du premier et du deuxième groupe (exemples 1 et 2) ont été déposés sur la paroi intérieure des bouteilles PET comme le décrivent les exemples 1 et 2. Une partie des bouteilles a été traitée par l'agent liquide AW,

l'autre par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Les résultats du traitement sont indiqués au tableau 3.

#### Exemple 4

On a déposé des micro-organismes du premier et du deuxième groupes (exemples 1 et 2) sur la surface interne de tubes en matière polymère de diamètre intérieur 3 mm et de longueur 50 cm. Leur nombre total était de  $10^6$ . Les tubes ont été plongés dans un agent liquide AW de telle manière que le liquide remplisse complètement les tubes. Les tubes ont été maintenus remplis de liquide un certain temps. Les résultats de l'analyse microbiologique sont indiqués au tableau 4.

L'analyse montre que pour un pH < 3.6, l'agent liquide AW permet une stérilisation efficace sur les micro-organismes du groupe 1. Pour un temps d'action de 10 minutes on obtient une stérilisation des récipients contaminés par des spores, en utilisant un agent liquide AW de pH < 3.0.

Pour une durée de traitement de 30 minutes, la décontamination des récipients inoculés de spores s'opère pour des valeurs du pH entre 2.0 et 4.0.

Les résultats indiqués au tableau 2 permettent de conclure que pour les valeurs de pH et les durées de traitement optimisées de l'agent liquide AW, la stérilisation du récipient s'opère dans toutes les zones du volume des bouteilles.

Les résultats de l'analyse microbiologique, indiqués au tableau 3, prouvent que le pH de l'agent liquide AW n'est qu'un facteur extérieur de la qualité du liquide stérilisant mais pas une condition nécessaire de stérilisation. L'utilisation d'une solution d'acide chlorhydrique, de même pH que l'agent liquide AW selon la présente invention, n'a donné aucun effet de stérilisation de la surface traitée.

La comparaison des résultats indiqués aux tableaux 1 à 4 prouve que l'agent liquide AW est un agent efficace pour le traitement de la surface intérieure des bouteilles et des tubes de grandes longueurs.

#### Exemple 5

Des verres de 100 ml ont été remplis d'eau, traitée préalablement de différentes manières. Dans cette eau ont été ajoutés 10 ml de concentré de jus de cassis. Les verres ont été observés pendant plusieurs jours, la surface libre du liquide restant ouverte et exposée à une atmosphère ambiante normale. Les résultats des observations sont indiqués au tableau 5. Pour donner une estimation des changements survenus et du degré de moisissure apparaissant à la surface du liquide et dans son volume, les codes suivants sont introduits :

- + Apparition de taches de moisissure sur la surface du liquide ou bien d'un trouble de la transparence du liquide dû à la moisissure en volume.
- ++ Augmentation sensible de la quantité de moisissures sur la surface et en volume.
- +++ La moisissure a envahi toute la surface libre du liquide ou a occupé la moitié du volume du liquide.
- x Apparition d'ilots microscopiques de moisissures à la surface.
- xx Augmentation du nombre d'ilots de moisissure qui conservent une forme bien déterminée.
- o Apparition d'un amas de moisissures coagulées au fond du verre.
- oo Augmentation de l'amas de moisissures dans le volume.

Outre les différents états de traitement de l'eau par le procédé selon l'invention, des expériences ont également été faites avec d'autres compositions : eau bouillie, eau avec addition d'acide chlorhydrique, de  $H_2O_2$ , de NaOCl en quantités égales aux quantités correspondantes contenues dans l'agent liquide AW, eau ozonée, obtenue par barbotage d'ozone de longue durée. L'analyse montre que l'agent liquide AW (pH = 7) est capable de freiner très fortement le développement des moisissures. Les premiers signes de moisissure apparaissent seulement quand les autres solutions ont déjà complètement perdu leurs propriétés initiales, cela dû à la moisissure. Des baisses du pH à 4.5 et 2.3 ne font qu'augmenter la durée de conservation du liquide, à température ambiante, à 8 jours et à 14 jours respectivement. Les caractéristiques extérieures, (transparence, couleur) le goût et l'odeur restent intactes.

Des photographies de verres contenant une solution de concentré de cassis traitées comme mentionné ci-dessus sont reproduites à la figure 3. Dans les verres "a", le concentré de cassis était mélangé à de l'eau courante. Dans le verre "b", le concentré de cassis était mélangé à de l'agent liquide AW. Après 14 jours d'observation, on voit que la solution "a" est moisie en surface et en volume, tandis que la solution "b" est intacte.

#### Exemple 6

Des salades de laitue, dont les délais de conservation sont très limités, ont été observées. Les salades ont d'abord été plongées pendant 10 minutes dans différentes préparations d'eau et ont ensuite été conservées à l'air, avec arrosage léger, chaque matin. Les résultats des observations sont donnés au tableau 6.

L'analyse montre que l'utilisation de l'agent liquide AW (pH < 4.5) augmente sensiblement le délai de conservation de la salade. L'efficacité du traitement augmente avec la baisse du pH.

Des expériences analogues, faites avec des oranges et des tomates ont donné des résultats analogues sur des temps de conservation plus longs.

#### Exemple 7

Des quantités égales de semences d'avoine ont été plongées pendant un heure dans différentes solutions aqueuses dont les caractéristiques sont données au tableau 7.

Ensuite les semences ont été plantées dans des terrains de propriétés identiques. Les conditions d'arrosage sur les différents terrains étaient identiques. La seule différence résidait dans les propriétés des liquides d'arrosage.

L'analyse a montré que les agents liquides AW et CW ont une action stimulante sur le développement de pousse des feuilles et des racines, l'accéléralant et le rendant plus homogène (le nombre des semences ayant germé étant plus grand) et la qualité des récoltes. Des expériences analogues ont été effectuées sur d'autres produits d'agriculture (voir fig. 4).

#### Exemple 8

On a conservé de l'agent liquide AW, après sa génération, dans un récipient fermé.

A différents moments de la conservation de l'eau AW, on en prélevait des volume égaux auxquels on ajoutait des mêmes quantités d'extrait de jus de fruit (cassis). Les résultats des observations sont donnés au tableau 8.

L'analyse a montré que l'état métastable de l'agent liquide AW relaxe progressivement et que le liquide revient à l'état stable. Lors de cette relaxation, l'agent liquide AW perd progressivement ses fonctions activantes et désinfectantes. Le

pH et la composition chimique de la solution, par contre, durant cette relaxation, ne varient guère.

On peut en conclure, d'après les exemples cités, que l'agent liquide AW avec un pH de 2.0 à 4.0 peut être utilisé en particulier:

1. pour le nettoyage et la stérilisation des surfaces internes des récipients en matière polymère destinés à la conservation de produits alimentaires,
2. pour le nettoyage et la stérilisation de la surface intérieure de tubes polymères et autres, utilisés, par exemple, en médecine (endoscopes, cathéters, etc.),
3. pour l'augmentation du délai de conservation de fruits et de légumes,
4. pour l'augmentation du délai de conservation des boissons, notamment quand elles sont préparées à base de concentrés alimentaires.

L'agent liquide CW peut être utilisé notamment pour la stimulation du développement de la croissance des plantes et l'augmentation des récoltes.

Les avantages de l'agent stérilisant selon l'invention sur les stérilisants liquides connus réside ainsi:

1. en sa haute efficacité à faible concentration de produits stérilisants, nocifs à grandes doses,
2. en sa capacité de pénétration dans les petits espaces, interstices, fentes, etc., due à sa faible viscosité,
3. en sa capacité de nettoyer la surface des éléments superficiellement actifs restant sur la surface après les traitements antérieurs,
4. en sa non-toxicité, ce qui permet de l'utiliser non seulement pour le traitement des instruments de médecine et d'emballage de produits alimentaires, mais pour le traitement des produits alimentaires eux-mêmes.

Tableau 1

Influence de la concentration de la solution et de la durée du traitement des bouteilles PET sur le pouvoir de stérilisation du liquide AW

Micro-organismes	NaCl %	pH	Durée du traitement	Quantité initiale de micro-organismes 1/cm <sup>2</sup>	Quantité finale de micro-organismes 1/cm <sup>2</sup>	Estimation du résultat
<i>Staphylococcus aureus</i>	0	7,3	10	$1,2 \times 10^6$	$1,1 \times 10^5$	-
ATCC 6538	0,01	5,3	10	$1,3 \times 10^6$	$8,5 \times 10$	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0,03	3,6	10	$1,3 \times 10^6$	<10	+
ATCC 9027	0,04	3,0	10	$1,8 \times 10^6$	<10	+
<i>Serratia marcescens</i>	0,05	2,5	10	$1,6 \times 10^6$	<10	+
	0,07	2,0	10	$1,9 \times 10^6$	<10	+
<i>Bacillus pumilus</i>	0	7,3	10	$1,8 \times 10^6$	$1,3 \times 10^5$	-
ATCC 14884	0,01	5,3	10	$2,5 \times 10^6$	$2,5 \times 10$	-
<i>Bacillus cereus</i>	0,03	3,6	10	$3,6 \times 10^6$	$4,5 \times 10^2$	+
	0,04	3,0	10	$1,7 \times 10^6$	<10	+
	0,05	2,5	10	$1,9 \times 10^6$	<10	+
	0,07	2,0	10	$2,1 \times 10^6$	<10	+
	0,03	3,6	30	$2,3 \times 10^6$	<10	+
	0,04	3,0	30	$1,9 \times 10^6$	<10	+
	0,05	2,5	30	$2,9 \times 10^6$	<10	+

Remarque : La durée de traitement de l'eau pour l'obtention du liquide AW a été de 1 min pour toutes les concentrations de NaCl indiquées.

Tableau 2

**Influence de la répartition des zones de contamination sur l'effet de stérilisation  
lors du traitement par liquide AW**

Micro-organismes	pH	Durée du traitement min.	Zone de contamination mm depuis le fond	Quantité initiale des micro-organismes 1/cm <sup>2</sup>	Quantité finale de micro-organismes 1/cm <sup>2</sup>	Estimation du résultat
<i>Staphylococcus aureus</i>	4,0	10	0	$2,7 \times 10^8$	<10	+
ATCC 6538	4,0	10	60	$3,1 \times 10^5$	<10	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	4,0	10	120	$1,9 \times 10^6$	<10	+
ATCC 9027	4,0	10	180	$2,1 \times 10^5$	<10	+
<i>Serratia marcescens</i>	4,0	10	240	$2,5 \times 10^6$	<10	+
<i>Bacillus pumilus</i>	2,8	10	0	$3,4 \times 10^6$	<10	+
ATCC 14884	2,8	10	60	$2,7 \times 10^5$	<10	+
<i>Bacillus cereus</i>	2,8	10	120	$2,9 \times 10^5$	<10	+
	2,8	10	180	$2,4 \times 10^5$	<10	+
	2,8	10	240	$2,8 \times 10^6$	<10	+



Tableau 3

# Comparaison de l'action stérilisante de l'eau AW et d'autres liquides ayant les mêmes valeurs de pH

Micro-organismes	pH	Durée du traitement	Quantité initiale de micro-organismes 1/cm <sup>2</sup>	Quantité finale de micro-organismes 1/cm <sup>2</sup>	Estimation du résultat
Staphylococcus aureus ATCC 6538 Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027 Serratia marcescens	4,0	10	$2,9 \times 10^6$	$<10$	+
	4,0	10	$2,3 \times 10^6$	$1,9 \times 10^5$	-
	3,5	10	$2,7 \times 10^6$	$<10$	+
	3,5	10	$1,8 \times 10^6$	$7,8 \times 10^4$	-
	3,0	10	$1,7 \times 10^6$	$<10$	+
	3,0	10	$2,3 \times 10^6$	$1,8 \times 10^4$	-
	2,5	10	$3,1 \times 10^6$	$<10$	+
	2,5	10	$2,5 \times 10^6$	$8,1 \times 10^3$	-
	2,0	10	$2,1 \times 10^6$	$<10$	+
	2,0	10	$2,8 \times 10^6$	$3,1 \times 10^3$	-
Bacillus pumilus ATCC 14884 Bacillus cereus	4,0	30	$2,5 \times 10^6$	$<10$	+
	4,0	30	$2,6 \times 10^6$	$1,9 \times 10^6$	-
	3,5	30	$3,1 \times 10^6$	$<10$	+
	3,5	30	$2,6 \times 10^6$	$5,3 \times 10^5$	-
	3,0	30	$2,2 \times 10^6$	$<10$	+
	3,0	30	$2,5 \times 10^6$	$9,1 \times 10^4$	-
	2,5	30	$1,7 \times 10^6$	$<10$	+
	2,5	30	$2,9 \times 10^6$	$2,3 \times 10^4$	-
	2,0	30	$2,1 \times 10^6$	$<10$	+
	2,0	30	$2,4 \times 10^6$	$9,8 \times 10^3$	-

Remarque : Pour chaque valeur du pH, la première ligne correspond à l'eau AW, la deuxième à la solution aqueuse de HCl.

Tableau 4

Influence du pH de la solution et de la durée de traitement dans l'eau AW sur l'effet de stérilisation lors du traitement des tubes de grande longueur

Micro-organismes	pH	Durée du traitement min.	Quantité initiale des micro-organismes	Quantité finale de micro-organismes	Estimation du résultat
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	7.3	10	$2.1 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	-
	5.3	10	$2.8 \times 10^6$	$3.9 \times 10^6$	-
	3.6	10	$1.6 \times 10^6$	<10	+
	3.0	10	$1.8 \times 10^6$	<10	+
	2.5	10	$2.2 \times 10^6$	<10	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	7.3	10	$3.1 \times 10^6$	<10	+
	5.3	10	$2.2 \times 10^6$	<10	+
	3.6	10	$2.7 \times 10^6$	<10	+
	3.0	10	$1.9 \times 10^6$	<10	+
	2.5	10	$2.1 \times 10^6$	<10	+
<i>Serratia marcescens</i> Bacillus pumilus ATCC 14884	7.3	10	$2.2 \times 10^6$	$2.2 \times 10^6$	-
	5.3	10	$2.7 \times 10^6$	$1.7 \times 10^5$	-
	3.6	10	$1.9 \times 10^6$	$3.4 \times 10^3$	-
	3.0	10	$2.1 \times 10^6$	<10	+
	2.5	10	$2.4 \times 10^6$	<10	+
<i>Bacillus cereus</i>	7.3	10	$2.8 \times 10^6$	<10	+
	5.3	10	$2.5 \times 10^6$	<10	+
	3.6	30	$2.8 \times 10^6$	<10	+
	3.0	30	$2.4 \times 10^6$	<10	+
	2.5	30	$1.7 \times 10^6$	<10	+
	2.0	30	$2.1 \times 10^6$	<10	+

Tableau 5

## Influence des caractéristiques de l'eau sur le développement des moisissures

Caractéristiques de l'eau	pH	1 jour	4 jours	5 jours	8 jours	10 jours	14 jours	Caractéristiques de la solution à la fin des observations
Eau courante	7,3	-	+/+	++/++	+++/+++	+++/+++	+++/+++	[x]
Eau bouillie	7,5	-	+/+	++/++	+++/+++	+++/+++	+++/+++	[x]
Eau distillée	7,1	-	-	+/-	+/+	+++/+++	+++/+++	[x]
Eau ozonée	7,5	-	+/+	++/++	+++/+++	+++/+++	+++/+++	[x]
Eau bouillie ozonée	7,6	-	+/-	++/++	+++/+++	+++/+++	+++/+++	[x]
Eau avec addition de HCl	3,4	-	-	+/-	++/++	+++/+++	+++/+++	[x]
Eau avec addition de HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et Na OCl	3,4	-	-	+/-	++/++	+++/+++	+++/+++	[x]
AW	2,3	-	-	-	-	-	X/-	[ ]
AW	3,4	-	-	-	-	X/-	X/0	[ ]
AW	4,4	-	-	-	X/0	X/0	XX/00	[ ]
AW	8,9	-	+/-	++/++	+++/+++	+++/+++	+++/+++	[x]

[ ] la solution a gardé sa transparence et sa couleur  
 [x] la solution est trouble et a changé de couleur



Tableau 7

**INFLUENCE DU TRAITEMENT DE L'EAU SUR LE DEVELOPPEMENT DES  
PLANTES**

Caractéristique de la solution aqueuse	pH	Rapidité de développement			Développement au 20e jour		Récolte
		4e jour	6e jour	10e jour	Hau- teur	Lon- gueur des raci- nes	
Eau courante	7,3	0	34	84	200	50	100
Eau avec addition de HCl	3,4	0	31	82	190	45	94
Eau avec addition de NaOH	9,9	0	35	83	205	50	98
AW	3,4	36	78	99	300	85	124
CW	9,9	30	80	112	325	95	131

\*/ voir photo fig. 4

Tableau 8

INFLUENCE SUR LE DEVELOPPEMENT DES MOISSURES DU DELAI  
DE CONSERVATION DE L'EAU ACTIVEE AVANT SON UTILISATION COMME  
SOLVANT DE CONCENTRES DE CASSIS

Délai de conservation de l'eau activée	Délai de conservation du jus résultant					
	1 jour	4 jours	6 jours	8 jours	10 jours	12 jours
1 jour	-	-	-	-	-	-
4 jours	-	-	-	-	-	+/-
6 jours	-	-	-	-	+/-	+/-
8 jours	-	-	-	+/-	+/-	++/0
10 jours	-	-	+/-	+/-	+/-	++/00
16 jours	-	+/-	++/++	+++/>+++	+++/>+++	+++/>+++
Eau courante sans traitement	-	+/+	++/++	+++/>+++	+++/>+++	+++/>+++

### Revendications

1. Procédé d'obtention d'agents liquides stérilisants et/ou d'agents liquides stimulants, caractérisé en ce que l'on utilise de l'eau courante contenant des sels en concentration ne dépassant pas les exigences des normes standards sur l'eau potable, et en ce que l'on soumet cette eau à l'action d'un champ électrique continu de façon à générer deux liquides métastables, le premier, aux propriétés acides, dans la zone anodique, utilisable en tant qu'agent liquide stérilisant, et le second, aux propriétés basiques, dans la zone cathodique, utilisable en tant qu'agent liquide stimulant.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on maintient la concentration de chlorures, notamment de chlorure de sodium, dans l'eau, dans des limites de 0.01 à 0.1% par litre.

3. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes, comportant une cellule électrochimique (a), dans laquelle est disposée une membrane poreuse (b) agencée de façon à séparer le volume de la cellule en deux parties, dans lesquelles sont disposées respectivement des électrodes (c, c') connectées à une source de courant continu (d), caractérisé en ce que la distance l entre les électrodes est limitée par les relations  $l_1 < l < l_2$ , avec

$$l_1 = U^2 \cdot S / (\rho \cdot G \cdot c \cdot \Delta T) \quad (2)$$

et

$$l_2 = 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot U \cdot r^3 / P \quad (4)$$

où:

U est la tension minimum entre les électrodes pour laquelle le dispositif fonctionne,

S la surface des électrodes,

$\rho$  la résistivité électrique de l'eau,  
 $c$  la chaleur spécifique de l'eau,  
 $G$  le débit minimum d'eau à travers l'appareil,  
 $\Delta T$  l'échauffement limite de l'eau pendant la réaction chimique,  
 $r$  la dimension caractéristique des clusters de l'eau,  
 $P$  le moment de dipôle des clusters de l'eau,  
 $\epsilon_0$  la perméabilité diélectrique du vide ( $4\pi\epsilon_0 = 10^{10}$  unités S.I.)

4. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comporte un dispositif de réglage de la distance entre les électrodes, de façon à faire varier le pH et les autres paramètres des agents liquides stérilisant et stimulant produits.

5. Agent liquide stérilisant en tant que produit issu du procédé selon la revendication 1.

6. Agent liquide selon la revendication 5, caractérisé en ce que son pH est inférieur à 4.

7. Agent liquide stimulant en tant que produit issu du procédé selon la revendication 1.

8. Agent liquide selon la revendication 7, caractérisé en ce que son pH est compris entre 8 et 11.

9. Utilisation de l'agent liquide stérilisant selon l'une des revendications 5 ou 6 pour le nettoyage et la stérilisation à basse température des surfaces solides, notamment thermophobes, comme les polymères.

10. Utilisation de l'agent liquide stérilisant selon l'une des revendications 5 ou 6 pour le traitement des surfaces solides intérieures, telles que celles des tubes longs et étroits (tels qu'endoscopes, cathéters), des récipients et autres conteneurs.



11. Utilisation de l'agent liquide stérilisant selon l'une des revendications 5 ou 6 pour la désinfection ou stérilisation en volume des liquides, notamment des jus à base de concentrés.

12. Utilisation de l'agent liquide stérilisant selon l'une des revendications 5 ou 6, sous forme de flux continu, pour le traitement d'objets longs et creux, ouverts à leurs deux extrémités, de façon à permettre un renouvellement continu de l'action nettoyante et stérilisante et de diminuer ainsi la durée d'action.

13. Utilisation de l'agent liquide stérilisant selon l'une des revendications 5 ou 6, pour le traitement d'objets longs et creux, ouverts à une extrémité, le liquide AW étant introduit dans la cavité après qu'on ait fait le vide dans la cavité, de façon à assurer un bon remplissage de la cavité par l'agent stérilisant.

14. Utilisation de l'agent liquide stérilisant selon l'une des revendications 5 ou 6, avec un pH < 4, pour la préservation et la prolongation du délai de conservation des fruits, des légumes et autres produits alimentaires, lesdits fruits, légumes et autres produits alimentaires étant plongés dans l'agent liquide stérilisant ou recouvert avec l'agent liquide stérilisant.

15. Utilisation de l'agent liquide stimulant selon l'une des revendications 7 ou 8, en tant que produit stimulant les fonctions vitales des organismes.

16. Utilisation de l'agent liquide stimulant selon l'une des revendications 7 ou 8, en tant que produit de traitement avant la plantation et en tant que produit d'arrosage pendant la croissance des plantes, de façon à les stimuler.

17. Procédé de traitement d'un liquide, d'une surface ou d'un organisme, caractérisé en ce que dans un premier temps on utilise l'agent liquide stérilisant selon l'une des revendications 5 ou 6 pour la désinfection (stérilisation) du liquide, de la surface ou de l'organisme à traiter, et en ce que dans un deuxième temps on utilise l'agent liquide stimulant selon l'une des revendications 7 ou 8 pour stimuler les fonctions vitales du liquide, de la surface ou de l'organisme à traiter.

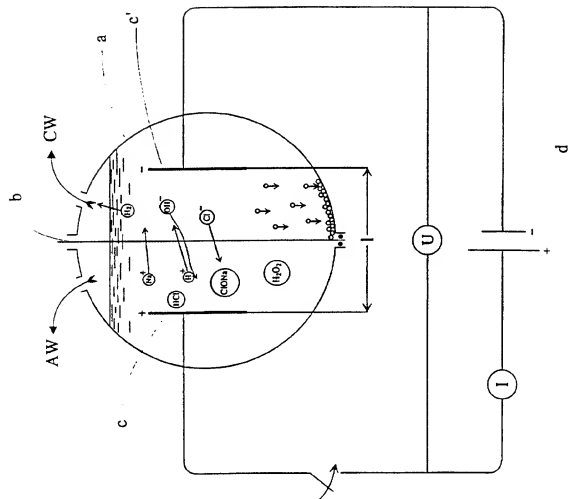


FIG. 1

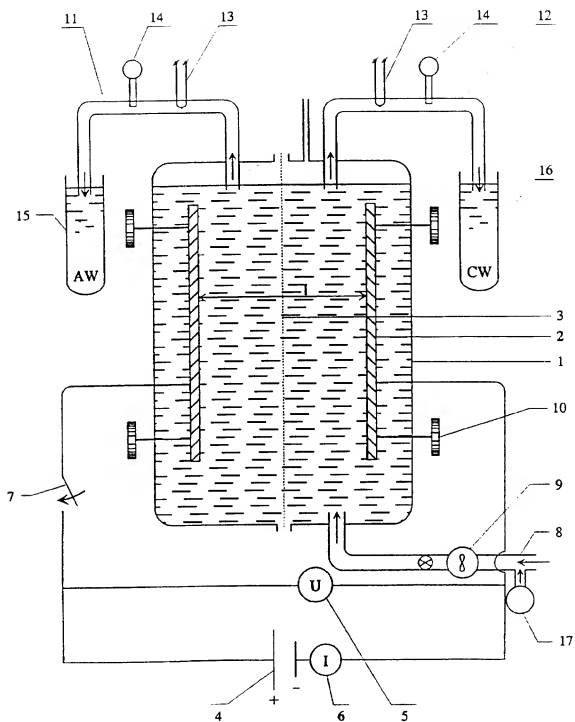
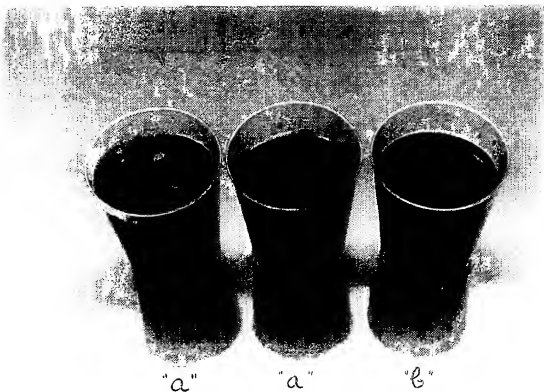


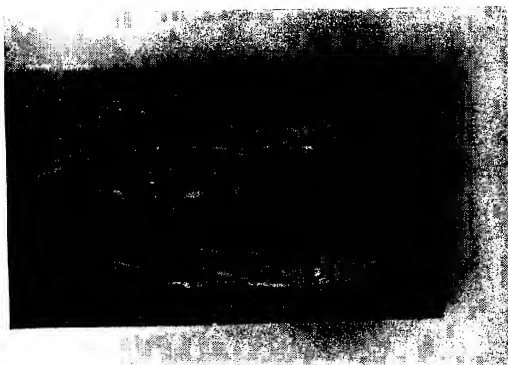
FIG.2



**FIG.3**



(b)



(a)

**FIG.4**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PL 1/CH 96/00418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61L2/02 A23L3/358 C02F1/76 C02F1/72 C02F1/46  
C02F1/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61L A23L C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 612 694 A (NIPPON INTEK CO LTD) 31 August 1994 see claims ---	1,2,5,6
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8721 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 87-146665 XP002028132 & JP 62 083 485 A (SHINGIJUTSU KAIHATSU), 16 April 1987 see abstract ---	1,2
X	GB 172 466 A (LUDWIG GEORG LEFFER) 5 January 1922 see the whole document --- -/--	1,14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

24 March 1997

Date of mailing of the international search report

- 3 -04 1997

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2220 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

ESPINOSA, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

Pct./CH 96/00418

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9512 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 95-084389 XP002028133 & JP 07 008 455 A (KIUCHI M) , 13 January 1995 see abstract ---	1,10
X	US 3 975 246 A (EIBL VOLKER ET AL) 17 August 1976 see claims ---	1
A	EP 0 115 893 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 15 August 1984 see claims ---	1-17
A	EP 0 350 466 A (CASTELLINI SPA) 10 January 1990 ---	
A	EP 0 470 841 A (OMCO CO LTD ;NIPPON STEEL CORP (JP)) 12 February 1992 -----	



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PL./CH 96/00418

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0612694 A	31-08-94	JP 6246265 A	06-09-94
		JP 6246266 A	06-09-94
		JP 6246267 A	06-09-94
		JP 6246268 A	06-09-94
		JP 6246269 A	06-09-94
		JP 6246271 A	06-09-94
		AU 5527494 A	25-08-94
		BR 9400627 A	27-09-94
		CA 2116045 A	23-08-94
		CN 1092478 A	21-09-94
		US 5445722 A	29-08-95
-----			
GB 172466 A		NONE	
-----			
US 3975246 A	17-08-76	DE 2329629 A	23-01-75
		AR 207118 A	15-09-76
		EG 12176 A	31-12-78
		FR 2232329 A	03-01-75
		GB 1467861 A	23-03-77
		JP 1123233 C	12-11-82
		JP 50032762 A	29-03-75
		JP 57015957 B	02-04-82
		OA 4713 A	31-08-80
		-----	
EP 0115893 A	15-08-84	CH 651211 A	13-09-85
		AU 562903 B	18-06-87
		AU 2495484 A	30-08-84
		CA 1215210 A	16-12-86
		WO 8403045 A	16-08-84
		JP 60500405 T	28-03-85
		US 4560455 A	24-12-85
-----			
EP 0350466 A	10-01-90	JP 2111371 A	24-04-90
-----			
EP 0470841 A	12-02-92	JP 4094785 A	26-03-92
-----			

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Demande internationale No  
 P.C./CH 96/00418

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 A61L2/02 A23L3/358 C02F1/76 C02F1/72 C02F1/46 C02F1/50		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 A61L A23L C02F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 612 694 A (NIPPON INTEK CO LTD) 31 Août 1994 voir revendications ---	1,2,5,6
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8721 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 87-146665 XP002028132 & JP 62 083 485 A (SHINGIJUTSU KAIHATSU), 16 Avril 1987 voir abrégé ---	1,2
X	GB 172 466 A (LUDWIG GEORG LEFFER) 5 Janvier 1922 voir le document en entier ---	1,14
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
* Catégories spéciales de documents extra: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date. "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (celle qu'indiqués) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  24 Mars 1997	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  - 3 -04- 1997	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Fax 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  ESPINOSA, M	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9512 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 95-084389 XP002028133 & JP 07 008 455 A (KIUCHI M) , 13 Janvier 1995 voir abrégé ---	1,10
X	US 3 975 246 A (EIBL VOLKER ET AL) 17 Août 1976 voir revendications ---	1
A	EP 0 115 893 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 15 Août 1984 voir revendications ---	1-17
A	EP 0 350 466 A (CASTELLINI SPA) 10 Janvier 1990 ---	
A	EP 0 470 841 A (OMCO CO LTD ;NIPPON STEEL CORP (JP)) 12 Février 1992 -----	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : membres de familles de brevets

Demande internationale No

PL /CH 96/00418

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0612694 A	31-08-94	JP 6246265 A	06-09-94
		JP 6246266 A	06-09-94
		JP 6246267 A	06-09-94
		JP 6246268 A	06-09-94
		JP 6246269 A	06-09-94
		JP 6246271 A	06-09-94
		AU 5527494 A	25-08-94
		BR 9400627 A	27-09-94
		CA 2116045 A	23-08-94
		CN 1092478 A	21-09-94
		US 5445722 A	29-08-95
-----			
GB 172466 A		AUCUN	
-----			
US 3975246 A	17-08-76	DE 2329629 A	23-01-75
		AR 207118 A	15-09-76
		EG 12176 A	31-12-78
		FR 2232329 A	03-01-75
		GB 1467861 A	23-03-77
		JP 1123233 C	12-11-82
		JP 50032762 A	29-03-75
		JP 57015957 B	02-04-82
		OA 4713 A	31-08-80
-----			
EP 0115893 A	15-08-84	CH 651211 A	13-09-85
		AU 562903 B	18-06-87
		AU 2495484 A	30-08-84
		CA 1215210 A	16-12-86
		WO 8403045 A	16-08-84
		JP 60500405 T	28-03-85
		US 4560455 A	24-12-85
-----			
EP 0350466 A	10-01-90	JP 2111371 A	24-04-90
-----			
EP 0470841 A	12-02-92	JP 4094785 A	26-03-92
-----			